

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(Meth)acrylic acid ester(s) of polyhydric alcohol(s) prodn. - by esterification of alcohol with (meth)acrylic acid using acid esterification catalyst in tocopherol as polymerisation inhibitor

Patent Number : DE3843930

International patents classification : C07C-069/52 C07C-069/54 B01J-027/02 B01J-031/02 C07C-067/08 C07D-311/72

• Abstract :

DE3843930 A (Meth)acrylic acid esters of polyhydric alcohols are prepd. by reacting the alcohol with acrylic and/or methacrylic acid in the presence of acid esterification catalysts and with the addn. of tocopherols, esp. at least partially alpha-tocopherol, as polymerisation inhibitors.

USE/ADVANTAGE - Using tocopherols as polymerisation inhibitor during the esterification reaction allows reaction conditions to be used which lead to redn. in reaction time to give esterification prods. with the required good colour, high reactivity and good storage properties. The prods. are useful in the formulation of radiation curable coating compsns., moulding materials, casting resins, adhesives, etc. (8pp Dwg.No 0/0)

EP-449913 B A process for the production of (meth)acrylic acid esters of polyhydric alcohols by reaction of the reactants with acrylic acid and/or methacrylic acid in the presence of acidic esterification catalysts with addition of sterically hindered phenolic compounds as polymerisation inhibitors, characterised in that tocopherol(s) are used as the sterically hindered phenolic compounds and alpha-tocopherol is preferably at least partly used. (Dwg.0/0)

US5648518 A In a process for the production of (meth)acrylic acid esters of polyhydric alcohols by reaction of at least one polyhydric alcohol with acrylic acid and/or methacrylic acid in the presence of an acidic esterification catalyst and a polymerization inhibitor comprising a sterically hindered phenolic compound, the improvement wherein the polymerization inhibitor consists of at least one tocopherol. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE3843930 A 19900628 DW1990-27 8p * AP:
1988DE-3843930 19881224

EP-376090 A 19900704 DW1990-27 AP: 1989EP-0123219
19891215 DSR: GR

WO9007485 A 19900712 DW1990-31 DSNW: JP US DSRW:
AT BE CH DE ES FR GB IT LU NL SE

CA2006431 A 19900624 DW1990-37
EP-449913 A 19911009 DW1991-41 8p AP: 1990EP-0900821

19891215 DSR: BE CH DE ES FR GB IT LI NL

AU9049718 A 19910905 DW1991-43 #

JP04502466 W 19920507 DW1992-25 C07C-069/54 8p FD:

Based on WO9007485 AP: 1989WO-EP01548 19891215; 1990JP-
0501714 19891215

EP-449913 B1 19940309 DW1994-10 C07C-069/54 Ger 12p FD:

Based on WO9007485 AP: 1989WO-EP01548 19891215; 1990EP-
0900821 19891215 DSR: BE CH DE ES FR GB IT LI NL

DE58907195 G 19940414 DW1994-16 C07C-069/54 FD: Based

on EP-449913; Based on WO9007485 AP: 1989DE-5007195

19891215; 1989WO-EP01548 19891215; 1990EP-0900821

19891215

ES2050427 T3 19940516 DW1994-23 C07C-069/54 FD: Based

on EP-449913 AP: 1990EP-0900821 19891215

US5648518 A 19970715 DW1997-34 C07C-069/52 5p

FD: Based on WO9007485 AP: 1989WO-EP01548 19891215;

1991US-0679075 19910823

JP3036832 B2 20000424 DW2000-25 C07C-069/54 8p FD:

Previous Publ. JP4502466; Based on WO9007485 AP: 1989WO-

EP01548 19891215; 1990JP-0501714 19891215

Priority n° : 1988DE-3843930 19881224

Covered countries : 17

Publications count : 12

Cited patents : FR2316253

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

(RITT/) RITTER W

Inventor(s) : RITTER W; SITZ HD; SPEITKAMP L; SITZ H

• Accession codes :

Accession N° : 1990-202078 [27]

Sec. Acc. n° CPI : C1990-087444

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A01-D10 A02-C E10-

E04A N05-E02

Derwent Classes : A41 E17

• Update codes :

Basic update code :1990-27

Equiv. update code :1990-27; 1990-31;

1990-37; 1991-41; 1991-43; 1992-25; 1994-

10; 1994-16; 1994-23; 1997-34; 2000-25

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3843930 A1

51 Int. Cl. 5:
C 07 C 69/54
C 07 D 311/72

21 Aktnummer: P 38 43 930.1
22 Anmeldetag: 24. 12. 88
43 Offenlegungstag: 28. 6. 90

DE 3843930 A1

71 Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Ritter, Wolfgang, Dr., 5657 Haan, DE; Sitz,
Hans-Dieter, Dr., 4049 Rommerskirchen, DE;
Speitkamp, Ludwig, 4000 Düsseldorf, DE

64 Verfahren zur verbesserten Herstellung von (Meth)acrylsäureestern mehrwertiger Alkohole (III)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern mehrwertiger Alkohole durch Umsetzung der Reaktanten in Gegenwart von sauren Veresterungskatalysatoren unter Zusatz von sterisch gehinderten Phenolverbindungen als Polymerisationsinhibitoren. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man als sterisch gehinderte Phenolverbindungen Tocopherole und dabei bevorzugt wenigstens anteilweise alpha-Tocopherol einsetzt. Vorzugsweise arbeitet man mit bei Reaktionstemperatur flüssigen Reaktionsgemischen, die wenigstens weitgehend frei sind von Lösungs- und/oder azeotropen Schleppmitteln, wobei insbesondere das entstehende Kondensationswasser aus der Gasphase des Reaktionsraumes abgezogen wird.

DE 3843930 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polyfunktionellen Estern der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen — im folgenden auch als (Meth)acrylsäureester bzw. Poly(Meth)acrylsäureester bezeichnet — durch Umsetzung der Reaktanten in Gegenwart saurer Veresterungskatalysatoren unter Zusatz von Polymerisationsinhibitoren zum Reaktionsgemisch.

(Meth)acrylsäureester mehrwertiger Alkohole insbesondere aus der Gruppe der 2- bis 4wertigen aliphatischen gesättigten Alkohole und deren Oxalkylierungsprodukte finden zunehmende Bedeutung als hochreaktive Bestandteile in strahlenhärtenden Systemen. Solche polyfunktionellen (Meth)acrylsäureester können beispielsweise als Lackrohstoffe für die Elektronenstrahlhärtung oder als Bestandteil von UV-Licht-härtenden Druckfarben oder entsprechenden Überzugslacken, Spachtel, Form- oder Vergußmassen sowie in Klebstoffen, insbesondere anaerob härtenden Klebstoffen Verwendung finden. Ihre Herstellung ist allerdings nicht problemlos. Gefordert werden insbesondere farblose Produkte mit geringer Säurezahl und hoher Lagerstabilität, die praktisch auch keinen Eigengeruch aufweisen. Eine destillative Reinigung der (Meth)acrylsäureester der hier betroffenen Art scheidet in aller Regel aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes und ihrer hohen Reaktivität aus. Die Produkte sollen also unmittelbar als möglichst farblose Reaktionsprodukte der Veresterung anfallen. Die Durchführung der Veresterungsreaktion fordert die Mitverwendung hochwirksamer Inhibitoren, die ihrerseits keine unerwünschten Nebenreaktionen, beispielsweise Verfärbungen, auslösen.

Zur Herstellung solcher polyfunktioneller (Meth)acrylsäureester mehrwertiger Alkohole besteht umfangreiche Vorliteratur. Verwiesen sei insbesondere auf die deutsche Offenlegungsschrift 29 13 218 und die darin zitierte einschlägige Literatur. So ist es aus der DE-AS 12 67 547 und aus der Zeitschrift "Chem. and Ind." 18 (1970), 597, bekannt, polyfunktionelle (Meth)acrylsäureester durch azeotrope Veresterung der (Meth)acrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart von azeotropen Schleppmitteln sowie von sauren Katalysatoren und Polymerisationsinhibitoren herzustellen. Als Polymerisationsinhibitoren wurden vorgeschlagen Phenole, Phenolderivate, Kupfer, Kupferverbindungen oder Phenothiazin. Als saure Katalysatoren werden organische oder anorganische Säuren oder saure Ionenaustauscher eingesetzt, wobei p-Toluolsulfonsäure und Schwefelsäure bevorzugt sein können. Die Veresterung erfolgt insbesondere bei Temperaturen von 40 bis 120°C. Geeignete azeotrope Schleppmittel für die Entfernung des Reaktionswassers sind aliphatische oder cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. deren Gemische mit Siedebereichen innerhalb der angegebenen Temperaturgrenzen.

In der genannten DE-OS 29 13 218 wird vorgeschlagen, die azeotrope Veresterung in Gegenwart mindestens eines organischen Esters der phosphorigen Säure zusätzlich zu einem mitverwendeten Inhibitor auf Phenolbasis durchzuführen. Zwingend wird allerdings auch hier die Mitverwendung mindestens eines aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffs mit einem Siedepunkt im Bereich von 40 bis 120°C gefordert. Das entstehende Reaktionswasser soll mittels dieser Schleppmittel azeotrop ausgekreist werden. Die Reaktionsdauer wird nach den Beispielen dieser Druckschrift mit 10 bis 18 Stunden angesetzt.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, Reaktionsbedingungen für die hier betroffene Veresterungsreaktion zu ermitteln, die einerseits zu einer substantiellen Abkürzung der Reaktionsdauer führen können, andererseits aber die Qualität der entstehenden Veresterungsprodukte und insbesondere die hohe Farbqualität nicht negativ beeinflussen. Die Erfindung will weiterhin darauf verzichten können, vergleichsweise komplexe Inhibitorsysteme derart einsetzen zu müssen, wie sie in der genannten DE-OS 29 13 218 beschrieben sind. Es soll dabei erfindungsgemäß auch möglich sein, den im praktischen Einsatz gewünschten Applikationsinhibitor der hier betroffenen hochreaktiven Systeme gleichzeitig schon als Reaktionsinhibitor bei der Synthese der polyfunktionellen (Meth)acrylsäureester einzusetzen.

Die Erfindung geht dabei unter anderem von der Erkenntnis aus, daß vergleichsweise hochreine Veresterungsprodukte als unmittelbare Verfahrensprodukte selbst dann erhalten werden können, wenn auf die Mitverwendung von Verdünnungsmitteln bzw. azeotropen Schleppmitteln verzichtet wird und daß es unter den Bedingungen des lösungsmittelfreien Arbeitens sogar möglich ist, vergleichsweise schärfere Veresterungsbedingungen einzusetzen, die zu einer beträchtlichen Abkürzung der Reaktionszeit führen. Voraussetzung hierfür ist insbesondere, daß der richtige Polymerisationsinhibitor gewählt und unter den nachfolgenden geschilderten Verfahrensbedingungen gearbeitet wird.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern mehrwertiger Alkohole durch deren Umsetzung mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in Gegenwart von sauren Veresterungskatalysatoren unter Zusatz von sterisch gehinderten phenolischen Verbindungen als Polymerisationsinhibitoren. Das neue Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man als sterisch gehinderte Phenolverbindungen Tocopherole und dabei bevorzugt wenigstens anteilsweise alpha-Tocopherol einsetzt.

Tocopherole als Polymerisationsinhibitoren sind in der Literatur gelegentlich schon vorgeschlagen worden. Ein praktischer Einsatz ist bisher jedoch nicht bekanntgeworden. Als Vitamin E kommt dieser Verbindungsklasse vielmehr eine ganz andere praktische Anwendung zu. Die Erfindung geht von der überraschenden Erkenntnis aus, daß die mit der eingangs geschilderten Aufgabenstellung verbundenen besonderen Probleme durch die Verwendung gerade dieser Tocopherole und insbesondere des Alpha-Tocopherols wirkungsvoll gelöst werden können. Tatsächlich hat sich gezeigt, daß beim Einsatz dieser Inhibitoren verschärfte Verfahrensbedingungen eingesetzt werden können, wie sie bisher nicht als brauchbar angesehen wurden. So wird in der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit bei Reaktionstemperatur flüssigen Reaktionsgemischen gearbeitet, die wenigstens weitgehend frei von Lösungs- und/oder azeotropen Schleppmitteln sind, wobei das Arbeiten in vollständiger Abwesenheit solcher flüssiger Hilfsmittel besonders bevorzugt ist. In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das bei der Veresterungsreaktion entstehende Kondensationswasser aus der Gasphase des Reaktionsraumes abgezogen.

Es ist erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt, den Reaktionsraum mit einem Gasstrom zu durchspülen und diesen Gasstrom insbesondere dazu zu benutzen, das Kondensationswasser aus der Veresterungsreaktion aus dem Reaktor auszuschleusen. Bevorzugt wird dabei mit einem Gasstrom gearbeitet, der einen beschränkten Anteil an freiem Sauerstoff enthält. In Abhängigkeit von den jeweils gewählten Verfahrensbedingungen kann Luft oder ein an Sauerstoff verarmtes Gemisch eingesetzt werden. Ein Beispiel der zuletzt genannten Art sind Stickstoff/Luft-Gemische. In aller Regel wird allerdings ein gewisser Gehalt an freiem Sauerstoff in dieser der Reaktionsmischung zugeführten Gasphase gewünscht. Diese beschränkten Sauerstoffmengen aktivieren in an sich bekannter Weise den Inhibitor während des Reaktionsgeschehens.

Der Sauerstoffgehalt des Gasgemisches liegt im allgemeinen bei wenigstens etwa 1 Volumen-% und bevorzugt im Bereich von etwa 2 bis 20 Volumen-%. Aus Gründen der Reaktionssicherheit kann es dabei bevorzugt sein, mit Gehalten an freiem Sauerstoff in der unteren Hälfte des genannten Bereiches, also bis etwa 10 Volumen-% und bevorzugt bis etwa 7 Volumen-% zu arbeiten. Der Gasstrom wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in das flüssige Reaktionsgemisch eingespeist und kann dieses beispielsweise feinverteilt durchperlen. Es wird dabei zweckmäßigerweise mit begrenzten Mengen dieses Gasstromes gearbeitet, so daß kein unerwünscht hoher Austrag an Reaktionskomponenten — insbesondere der vergleichsweise leichter flüchtigen Säuren — stattfindet.

Der Polymerisationsinhibitor bzw. gegebenenfalls das Inhibitorgemisch wird dem Reaktionsgemisch üblicherweise in Mengen von 200 bis 1000 ppm und bevorzugt im Bereich von etwa 300 bis 2000 ppm zugesetzt. Die Zahlenangaben beziehen sich dabei jeweils auf das Gewicht des aus (Meth)acrylsäure und polyfunktionellen Alkoholen bestehenden Reaktionsgemisches.

Als zu veresternde Polyalkohole seien beispielsweise genannt:

Ethylenglycol, Propylenglycol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dimethylolpropan, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, Trimethylolethan, Hexantriol-1,3,5 und Pentaerythrit. Erfindungsgemäß kommen als polyfunktionelle Alkohole insbesondere aber auch die Oxalkylierungsprodukte dieser zuvor genannten polyfunktionellen Alkohole in Betracht, wobei hier den Oxethylierungsprodukten und/oder den Oxpropylierungsprodukten besondere Bedeutung zukommt. Kettenverlängerte polyfunktionelle Alkohole dieser Art können beträchtliche Mengen an Polyalkoxidresten enthalten, beispielsweise 1 bis 50 Mol, vorzugsweise etwa 1 bis 20 Mol Äthylnoxid pro g-Äquivalent an Hydroxylgruppen.

Veresterungskatalysatoren für das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren sind handelsübliche organische oder anorganische Säuren oder auch saure Ionenaustauscher, wobei den in der Praxis häufig eingesetzten entsprechenden Verbindungen p-Toluolsulfonsäure und Schwefelsäure besondere Bedeutung zukommt. Die Mengen des Veresterungskatalysators liegen beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Veresterungsgemisch.

Die Umsetzung der Reaktanten wird vorzugsweise bei Sumpftemperaturen von wenigstens etwa 90°C und insbesondere von wenigstens etwa 100°C durchgeführt. Besonders geeignet ist der Temperaturbereich bis etwa 150°C. Dabei kann unter Normaldruck, zweckmäßigerweise aber auch unter abgesenktem Druck gearbeitet werden. Beim Arbeiten mit vermindertem Druck kann in einer besonderen Ausführungsform der Druck in Richtung auf niedrigere Drucke stufenweise oder auch kontinuierlich verringert werden.

Durch die Möglichkeit unter vergleichsweise scharfen Veresterungsbedingungen und gleichzeitig vermindertem Druck zu arbeiten, wird die Reaktionsdauer gegenüber bisher beschriebenen Verfahren stark abgekürzt. So können im erfindungsgemäßen Verfahren Umsatzausbeuten von wenigstens 90% der Theorie und vorzugsweise von wenigstens etwa 94% der Theorie im Temperaturbereich von etwa 100 bis 140°C bei einer Reaktionsdauer von nicht mehr als etwa 10 Stunden und vorzugsweise von nicht mehr als etwa 8 Stunden erzielt werden. Gleichwohl fallen die Reaktionsprodukte als hellfarbige oder durch eine einfache Nachbehandlung wirkungsvoll zu reinigende stabilisierte Masse an.

Das den sauren Veresterungskatalysator enthaltende Reaktionsrohprodukt wird einer nachfolgenden Neutralisation unterworfen. Diese Neutralisation kann unter bekannten Naßbedingungen, beispielsweise durch Einsatz von wäßrigen Soda- und gegebenenfalls Natriumchlorid enthaltenden Lösungen erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird allerdings das den sauren Katalysator enthaltende Reaktionsrohprodukt einer trockenen Neutralisation unterworfen. Geeignete trockene Neutralisationsmittel sind die Oxide und/oder Hydroxide der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und/oder des Aluminiums. Besonders geeignet sind zur Trockenneutralisation entsprechende Verbindungen des Magnesiums bzw. des Calciums.

(Meth)acrylsäure und die Alkohole können für die Veresterung in äquivalenten Mengenverhältnissen eingesetzt werden. Bei den mehr als zweiwertigen Alkoholen ist es allerdings auch ohne weiteres möglich, nur einen Teil der Hydroxylgruppen zu verestern. Zur Vollveresterung kann es zweckmäßig sein, die Säurekomponente in leichtem Überschuß über die zur Veresterung der Hydroxylgruppen erforderliche stöchiometrische Menge einzusetzen. Ein solcher Überschuß kann wenigstens etwa 10 Mol-% ausmachen. Nach Abschluß der Reaktion kann gewünschtenfalls zusätzlich ein Inhibitor dem Reaktionsprodukt beigemischt werden.

Treten bei der Herstellung der Reaktionsprodukte unter den erfindungsgemäßen drastischen Veresterungsbedingungen dann doch einmal leichte Farbverschlechterungen im Reaktionsprodukt auf, so lassen sich diese problemlos durch eine Nachbehandlung mit Entfärbungsmitteln beseitigen. Ein geeignetes Entfärbungsmittel ist beispielsweise Aluminiumoxid.

Beispiele

Beispiel 1

324,0 g Acrylsäure, 368,2 g eines ethoxylierten Trimethylolpropan (OH-Zahl 680 mg KOH/g Substanz), 24,2 g

p-Toluolsulfonsäure und 1,38 g D,L-alpha-Tocopherol (Fa. Merck, 2260 ppm bezogen auf die Produktmenge) wurden in einen 1-Liter-Dreihalskolben eingewogen.

Unter Durchleiten eines Luft/Stickstoff-Gemisches (5 Vol.-% O₂; 40 l/h) wurde die Veresterung unter Wasserabtrennung durchgeführt. Bei einer konstanten Badtemperatur von 145°C und einer maximalen Sumpftemperatur von 140°C betrug die Veresterungszeit 4 Stunden.

Rohprodukt Daten

| | |
|--------------------------|---------------|
| Säurezahl: | 20,3 mg KOH/g |
| OH-Zahl: | 19,7 mg KOH/g |
| Umsatz: | 95,0% |
| Gardner Farbzahl: | 7–8 |
| H ₂ O-Gehalt: | 0,12% |

Das Rohprodukt wurde mit 700 ml 10 Gew.-%iger wäßriger Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, im Vakuum bei 40 mbar und 80°C 3 Stunden getrocknet und anschließend filtriert.

Produktdaten

| | |
|--------------------------|--------------|
| Säurezahl: | < 1 mg KOH/g |
| OH-Zahl: | 43 mg KOH/g |
| Gardner Farbzahl: | 3–4 |
| H ₂ O-Gehalt: | 0,31% |

Beispiel 2

324,0 g Acrylsäure, 368,2 g eines ethoxylierten Trimethylolpropan (OH-Zahl 680 mg KOH/g Substanz), 24,2 g p-Toluolsulfonsäure wurden in einen 1-Liter-Kolben eingewogen und mit 1,22 g Alpha-Tocopherol (Fa. Henckel, 2000 ppm bezogen auf die Produktmenge) inhibiert. Unter Durchleiten eines Luft/Stickstoff-Gemisches (5 Vol.-% O₂; 40 l/h) wurde die Veresterung unter Wasserabtrennung durchgeführt. Bei einer konstanten Badtemperatur von 145°C und einer maximalen Sumpftemperatur von 120°C betrug bei einem Druck von 700 mbar die Veresterungszeit 4 Stunden.

Rohprodukt Daten

| | |
|--------------------------|---------------|
| Säurezahl: | 17,0 mg KOH/g |
| OH-Zahl: | 33,6 mg KOH/g |
| Umsatz: | 91,4% |
| Gardner Farbzahl: | 7–8 |
| H ₂ O-Gehalt: | 0,16% |

Das Rohprodukt wurde mit 1400 g 10 g wäßriger 16 Gew.-% NaCl/4 Gew.-% NaHCO₃-Lösung gewaschen, im Vakuum bei 40 mbar und 80°C 2 Stunden getrocknet und anschließend filtriert.

Produktdaten

| | |
|--------------------------|--------------|
| Säurezahl: | < 1 mg KOH/g |
| OH-Zahl: | 43 mg KOH/g |
| Gardner Farbzahl: | 5–6 |
| H ₂ O-Gehalt: | 0,42% |

Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Änderung, daß anstelle des 2000 ppm Alpha-Tocopherols 5000 ppm eines Misch-Tocopherols (Fa. Henkel) verwendet wurde.

Rohprodukt Daten

| | |
|--------------------------|---------------|
| Säurezahl: | 33,1 mg KOH/g |
| OH-Zahl: | 27,8 mg KOH/g |
| Umsatz: | 92,9% |
| Gardner Farbzahl: | 12 |
| H ₂ O-Gehalt: | 0,18% |

Das Rohprodukt wurde wie in Beispiel 1 aufgearbeitet.

Produktdaten

| | | |
|--------------------------|--------------|---|
| Säurezahl: | < 1 mg KOH/g | 5 |
| OH-Zahl: | 39 mg KOH/g | |
| Gardner Farbzahl: | 5—6 | |
| H ₂ O-Gehalt: | 0,25% | |

Beispiel 4 10

1559,5 g Acrylsäure, 1521,0 g eines ethoxylierten Trimethylolpropans (OH-Zahl 665 mg KOH/g Substanz) und 107,8 g p-Toluolsulfonsäure wurden in einen 3-Liter-Reaktor eingewogen und mit 4,12 g Alpha-Tocopherol (Fa. Henkel, 1650 ppm bezogen auf die Produktmenge) inhibiert. Unter Durchleiten von Luft 40 l/h) wurde die Veresterung unter Acrylsäureüberschuß-Abtrennung durchgeführt. Bei einer maximalen Sumpftemperatur von 105°C betrug die Veresterungszeit 6 Stunden bei einem Druck von 400 mbar. 15

Rohproduktdaten

| | | |
|--------------------------|---------------|----|
| Säurezahl: | 24,9 mg KOH/g | 20 |
| OH-Zahl: | 23,5 mg KOH/g | |
| Umsatz: | 93,9% | |
| Gardner Farbzahl: | 11 | |
| H ₂ O-Gehalt: | 0,25% | 25 |

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 102,1 g festen Ca(OH)₂ und 1,5-stündigem Rühren bei 80°C und 50 mbar neutralisiert.

Produktdaten 30

| | | |
|--------------------------|---------------|----|
| Säurezahl: | < 1 mg KOH/g | |
| OH-Zahl: | 26,5 mg KOH/g | |
| Gardner Farbzahl: | 3—4 | |
| H ₂ O-Gehalt: | 0,18% | 35 |

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Substanzveresterung mit Vitamin E Inhibierung

| Inhibitor/Inhibitormenge ppm | Reaktionsbedingungen T °C | p mbar | Gardner Farbzahl des Produktes *1 | Umsatz % |
|--|------------------------------|--------|---|-------------|
| DL-alpha-Tocopherol (Fa. Merck) | | | | |
| 5000 | 140 | 1013 | 5—6 | *2 93,8 |
| 2260 | 140 | 1013 | 3—4 | *3 95,0 |
| Alpha-Tocopherol (Fa. Henkel) | | | | |
| 10 000 | 140 | 1013 | 7—8 | *3 93,1 |
| 5000 | 120 | 700 | 7—8 | *2 92,5 |
| 2000 | 120 | 700 | 5—6 | *2 91,4 |
| 1650 | 105 | 400 | 3—4 | *4 93,9 |
| 1000 | 105 | 400 | 4—5 | *4 92,5 |
| 500 | 105 | 400 | 4—5 | *4 93,3 |
| 300 | 105 | 400 | 3—4 | *4 93,1 |
| Misch-Tocopherol (Fa. Henkel) | | | | |
| 10 000 | 140 | 1013 | 9—10 | *2 91,3 |
| 5000 | 120 | 700 | 5—6 | *3 92,9 |
| 2000 | 120 | 700 | 5—6 | *3 93,8 |
| *1 Umsatz bezogen auf die OH-Zahl | | | | |
| *2 Wäsche des Rohproduktes mit 4 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat/16 Gew.-% Natriumchlorid wäßriger Lösung und anschließende Trocknung | | | | |
| *3 Wäsche des Rohproduktes mit 10 Gew.-% Natriumcarbonat-Lösung und anschließende Trocknung | | | | |
| *4 Neutralisation des Rohproduktes mit festem Calciumhydroxid (2facher equimolarer Überschuß bezogen auf die Säurezahl) | | | | |

Beispiel 5

1559,0 g Acrylsäure, 1521,0 g eines ethoxylierten Trimethylolpropan (OH-Zahl 665 mg KOH/g Substanz), 107,8 g p-Toluolsulfonsäure wurden in einen 3-Liter-Reaktor eingewogen und mit 4,99 g Alpha-Tocopherol (Fa. Henkel, 2000 ppm bezogen auf die Produktmenge) inhibiert. Unter Durchleiten von Luft (40 l/h) wurde die Veresterung unter Acrylsäureüberschuß und Wasserabtrennung durchgeführt. Bei einer Sumpftemperatur von 105°C betrug die Veresterungszeit 6 Stunden bei einem Druck von 400 mbar.

Rohprodukt Daten

| | |
|--------------------------|---------------|
| Säurezahl: | 26,3 mg KOH/g |
| OH-Zahl: | 24,8 mg KOH/g |
| Umsatz: | 94,2% |
| Gardner Farbzahl: | 10 |
| H ₂ O-Gehalt: | 0,18% |

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 107,8 g festem Ca(OH)₂ und 1,5-stündigem Rühren bei 80°C und 50 mbar neutralisiert und anschließend mit einer Druckfilternutsche filtriert.

Produktdaten

| | |
|--------------------------|---------------|
| Säurezahl: | < 1 mg KOH/g |
| OH-Zahl: | 27,0 mg KOH/g |
| Gardner Farbzahl: | 3—4 |
| H ₂ O-Gehalt: | 0,17% |

Zur Verbesserung der Produktfarbe wurde das Produkt mit 240 g Al₂O₃ (basisch) 2 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend mit Hilfe einer Druckfilternutsche filtriert.

Säurezahl: < 1 mg KOH/g
OH-Zahl: 28,0 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: < 1

Beispiel 6

1320,0 g Acrylsäure, 1861,7 g eines propoxylierten Neopentylglycols (OH-Zahl: 460 mg KOH/g Substanz) sowie 111,4 g p-Toluolsulfonsäure wurden in einen 3-Liter-Reaktor eingewogen und mit 5,37 g Alpha-Tocopherol (Fa. Henckel, 2000 ppm bezogen auf die Produktmenge) inhibiert. Unter Durchleiten von Luft (40 l/h) wurde die Veresterung unter Wasser- und Acrylsäureüberschuß-Abtrennung durchgeführt. Bei einer Sumpftemperatur von 105°C betrug die Veresterungszeit 6 Stunden bei einem Druck von 400 mbar.

Rohprodukt Daten

Säurezahl: 31,0 mg KOH/g
OH-Zahl: 18,0 mg KOH/g
Umsatz: 94,6%
Gardner Farbzahl: 8
H₂O-Gehalt: 0,21%

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 114 g festem Ca(OH)₂ und 2-stündigem Rühren bei 80°C und 50 mbar neutralisiert und anschließend mit einer Druckfilternutsche filtriert.

Produktdaten

Säurezahl: < 1 mg KOH/g
OH-Zahl: 21,0 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: 3
H₂O-Gehalt: 0,17%

Zur Verbesserung der Produktfarbe wurde das Produkt mit 260 g Al₂O₃ (basisch) 2 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend mit Hilfe einer Druckfilternutsche filtriert.

Säurezahl: < 1 mg KOH/g
OH-Zahl: 21,0 mg KOH/g
Gardner Farbzahl: < 1

Tabelle 2

Entfärbungswirkung von Al₂O₃ (basisch) bei der Substanzveresterung mit Vitamin E-Inhibierung

| Al ₂ O ₃ Menge Gew.-% bez. auf Produktmenge | Gardner Farbzahl |
|---|------------------|
| Trimethylolpropan + 3 EO-triacrylat/Farbzahl vor der Reinigung Gardner 3—4 | |
| 5 | 2—3 |
| 10 | 1 |
| 15 | < 1 |
| 20 | < 1 |
| Neopentylglycol + 2 PO-diacrylat/Farbzahl vor der Reinigung Gardner 3 | |
| 5 | 2 |
| 10 | 1 |
| 15 | < 1 |
| 20 | < 1 |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern mehrwertiger Alkohole durch Umsetzung der Reaktanten in Gegenwart von sauren Veresterungskatalysatoren unter Zusatz von sterisch gehinderten Phenolverbindungen als Polymerisationsinhibitoren, dadurch gekennzeichnet, daß man als sterisch gehinderte Phenolverbindungen Tocopherole und dabei bevorzugt wenigstens anteilsweise alpha-Tocopherol

einsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Reaktionstemperatur flüssigen Reaktionsgemischen arbeitet, die wenigstens weitgehend frei sind von Lösungs- und/oder azeotropen Schleppmitteln und daß das entstehende Kondensationswasser aus der Gasphase des Reaktionsraumes abgezogen wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Reaktionsraum mit einem freien Sauerstoff enthaltenden Gasstrom durchspült.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Luft oder einem an O₂-angereicherten Gasgemisch, insbesondere mit Stickstoff/Luft-Gemischen arbeitet.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Veresterung bei Sumpftemperatur von wenigstens etwa 90° C, vorzugsweise von wenigstens etwa 100° C und insbesondere im Bereich bis etwa 150° C durchgeführt wird, wobei bevorzugt wenigstens absatzweise bei vermindertem, gegebenenfalls stufenweise zunehmend vermindertem Druck, gearbeitet wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Inhibitoren in Mengen von 200 bis 10 000 ppm, bevorzugt im Bereich von 300 bis 2000 ppm — jeweils bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches — eingesetzt werden.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion auf einen Umsatz von wenigstens 90% der Theorie, vorzugsweise von wenigstens 94% der Theorie geführt wird, wobei man bevorzugt im Temperaturbereich von etwa 100 bis 140° C — gewünschtenfalls unter Vakuum — für eine Reaktionsdauer von nicht mehr als 10 Stunden, insbesondere von nicht mehr als 8 Stunden, arbeitet.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsrohprodukt einer trockenen Neutralisation — bevorzugt mit Oxiden und/oder Hydroxiden der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und/oder des Aluminiums — unterworfen wird.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die primär anfallenden Reaktionsprodukte einer abschließenden Behandlung mit Entfärbungsmitteln unterworfen werden.